

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-287233

(43)Date of publication of application : 11.10.1994

(51)Int.Cl.

C08F120/06
C08F 2/32

(21)Application number : 05-108675

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1993

(72)Inventor : YAMAMOTO TETSUYA
NAKAMURA TOSHIKO
NAKAJIMA OSAMU

(54) PRODUCTION OF HIGH WATER-ABSORPTION POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a production process for high water-absorption polymer having excellent water absorption properties and high stability with the passage of time in the water-absorbing gel state.

CONSTITUTION: In the reversed phase polymerization of acrylic acid monomers consisting mainly of acrylic acid and its alkali metal salt, the concentration of the monomers is set over 40wt.% in the aqueous solution and a persulfate salt is used as a polymerization initiator in an amount 0.01 to 0.03mole%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287233

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 120/06	M L N	7242-4 J		
2/32	M C E	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-108675	(71)出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成5年(1993)3月31日	(72)発明者	山本 哲也 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株 式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	中村 俊子 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株 式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	中島 修 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株 式会社四日市総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 渡辺 秀夫

(54)【発明の名称】 高吸水性ポリマーの製造法

(57)【要約】

【目的】 吸水性に優れ、且つ吸水したゲル状態での経時安定性に優れた高吸水性ポリマーの製造法を提供する。

【構成】 アクリル酸とそれらのアルカリ金属塩とを主成分とするアクリル酸系モノマーを逆相懸濁重合させるに際し、水溶液中の該モノマー濃度を40重量%以上とし、且つ重合開始剤として過硫酸塩を該モノマーに対して0.01~0.03モル%使用することを特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸とそれらのアルカリ金属塩とを主成分とするアクリル酸系モノマーを逆相懸濁重合させるに際し、水溶液中の該モノマー濃度を40重量%以上とし、且つ重合開始剤として過硫酸塩を該モノマーに対して0.001~0.03モル%使用することを特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法。

【請求項2】 アクリル酸系モノマーがモノマー中の全カルボキシル基の50%以上がアルカリ金属により中和されているモノマーである、請求項1に記載された高吸水性ポリマーの製造方法。

【請求項3】 アクリル酸系モノマーに対し5モル%以下の共重合性二重結合を有する架橋剤モノマーを併用して共重合した、請求項1または2に記載された高吸水性ポリマーの製造方法。

【請求項4】 アクリル酸系モノマーに対し5モル%以下の、アクリル系モノマーの官能基と反応する官能基を2個以上有する化合物を添加した請求項1ないし3のいずれか1項に記載された高吸水性ポリマーの製造方法。

【請求項5】 HLB2-7の非イオン界面活性剤を有機溶媒に対して0.1~10重量%使用して逆相懸濁重合を行う、請求項1ないし4のいずれか1項に記載された高吸水性ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高吸水性ポリマーの製造法に関するものである。本発明の製造法によつて得られる高吸水性ポリマーは、吸水能力に優れ、且つ吸水したゲル状態での経時安定性に優れるものである。従つて、衛生材料、産業資材関係、農園芸関係等の各種の吸水材料に公的に使用することが出来る。

【0002】

【従来の技術】アクリル酸系モノマーの重合により高吸水性ポリマーを製造する場合、重合開始剤としては一般に、過硫酸塩、ヒドロパーオキシド、アゾ化合物等が単独あるいは還元剤と併用使用される。これらの内、ヒドロパーオキシドは吸水倍率が低く、アゾ化合物は重合率が低く更に単価が高いと言う欠点を有しているのに対し、過硫酸塩は安価で吸水性能も良好であり好適に使用されている現況にある。一方、高吸水性ポリマーの吸水性能の重要決定因子として架橋構造があるが、この過硫酸塩は自己架橋を起こすことが知られており、過硫酸塩単独で架橋する方法（特公昭54-30710号公報、特公昭60-25045号公報）、架橋剤と併用する方法（特公平1-17482号公報）、架橋剤と連鎖移動剤とを併用する方法（特開平2-255804号公報）等がある。しかし、従来の過硫酸塩の実質的な使用量はアクリル酸系モノマーに対して0.04モル%以上（上記特許の実施例での具体的な使用量はそれぞれ0.089モル%、0.089モル%、0.053~0.12モ

ル%、0.046~0.062モル%）であり、過度の自己架橋が進行しているため吸水能力が未だ不十分であり、また吸水させたゲル状態での経時安定性も満足の行くものでは無かった。一方、吸水したゲル状態での耐久性を向上させる方法として、高吸水性ポリマーにカーボンブラックまたは活性炭を含有させる方法（特開昭59-38271号公報）、含酸素還元性無機塩を含有させる方法（特開昭63-118375号公報）、酸化防止剤を含有させる方法（特開昭63-127754号公報）、金属キレート剤を含有させる方法（特開昭63-146964号公報）、ラジカル連鎖禁止剤を含有させる方法（特開昭63-152667号公報）、酸化剤を含有させる方法（特開昭63-153060号公報）、硫黄含有還元剤を含有させる方法（特開昭63-272349号公報）、多価金属酸化物を含有させる方法（特開昭64-29257号公報）、特定のアミン化合物を含有させる方法（特開昭1-275661号公報）などがある。しかし、これらの方法はいずれも高吸水性ポリマーに添加剤を加える方法であり、添加剤の安全性の点から衛生材料としての使用などを考えると必ずしも望ましい方法ではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を改良して、吸水能力に優れ、且つ吸水したゲル状態での経時安定性に優れるも高吸水性ポリマーを製造する方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の問題点を改良する目的で鋭意研究した結果、重合開始剤としての過硫酸塩の使用量を従来の使用量より低減することにより過度の自己架橋が制御されるため、得られた高吸水性ポリマーの吸水能力が向上し、同時にまた吸水したゲル状態での経時安定性が大きく改善されるという新見を得、本発明を完成したものである。

【0005】本発明は、

「1. アクリル酸とそれらのアルカリ金属塩とを主成分とするアクリル酸系モノマーを逆相懸濁重合させるに際し、水溶液中の該モノマー濃度を40重量%以上とし、且つ重合開始剤として過硫酸塩を該モノマーに対して0.001~0.03モル%使用することを特徴とする、高吸水性ポリマーの製造法。

2. アクリル酸系モノマーがモノマー中の全カルボキシル基の50%以上がアルカリ金属により中和されているモノマーである、1項に記載された高吸水性ポリマーの製造方法。

3. アクリル酸系モノマーに対し5モル%以下の共重合性二重結合を有する架橋剤モノマーを併用して共重合した、1項または2項に記載された高吸水性ポリマーの製造方法。

4. アクリル酸系モノマーに対し5モル%以下の、ア

クリル系モノマーの官能基と反応する官能基を2個以上有する化合物を添加した1項ないし3項のいずれか1項に記載された高吸水性ポリマーの製造方法。

5. HLB 2-7の非イオン界面活性剤を有機溶媒に対して0.1~10重量%使用して逆相懸濁重合を行う、1項ないし4項のいずれか1項に記載された高吸水性ポリマーの製造方法。」

【0006】

【作用】つぎに本発明の作用を、使用するモノマー、重合開始剤等と共に説明する。

〈アクリル酸系モノマー〉本発明の重合反応で使用されるアクリル酸系モノマーは、アクリル酸とそれらのアルカリ金属塩とを主成分とするものである。ここで、「主成分とする」とは、このアクリル酸とそれらのアルカリ金属塩とが95モル%以上を占めることを意味するものである。そのようなアクリル酸系モノマーの好ましい具体例は、該アクリル酸系モノマー中の全カルボキシル基の50%以上がアルカリ金属塩に中和されてなるものを主成分とするものである。この場合、中和度が50%未満では、吸水能が小さくなり、得られた吸水ゲル強度も極めて小さいものになってしまう。中和度の上限は90%程度である。これらの酸モノマーをアルカリ金属塩へ中和するときのアルカリ剤としては、アルカリ金属の水酸化物や重炭酸塩等が使用可能であるが、好ましくは、アルカリ金属水酸化物である。そのようなアルカリ金属水酸化物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムが挙げられる。工業的入手の容易さ、価格及び安全性の点からは、水酸化ナトリウムが最も好ましい。

【0007】本発明で用いられる上記アクリル酸系モノマーの水溶液中の濃度は、40重量%以上である。モノマー濃度が40重量%未満であると、重合速度が遅く重合完結に長時間を要し、また自己架橋反応の度合いが低いため高い吸水能力を得ることが出来ない。モノマー濃度が高ければ高いほど、単位バッチ当りの収量で有利になるばかりでなく、重合後の脱水操作が容易であるので経済的にも有利である。

【0008】尚、本発明では上記以外に、例えば下記のような、共重合性の二重結合を有するモノマーを併用することも出来る。

① メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルエタンスルホン酸、2-アクリロイルプロパンスルホン酸、スルホエトキシポリエチレングリコールアクリレート及びその塩類、

② イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸類のアルキル又はアルコキシアルキルエステル類、

③ (メタ)アクリルアミド、

④ ビニルスルホン酸およびその塩類、

⑤ アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等、

⑥ (メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、

⑦ ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等。

上記の酸化合物の「塩」とは、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等を示すものである。これらのモノマーの使用量は、これらのモノマーが前述のアクリル酸系モノマーと良好に共重合し、得られた高吸水性ポリマーの性能を満足させる範囲であればよく、一概に規定できないが、例えばアクリル酸系モノマーに対して5モル%以下を例示することが出来る。

【0009】また、本発明では上記のモノマー以外に、架橋剤として、例えば、下記のようなモノマーを併用することが出来る。

① ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等、の様に分子内に二重結合を2個以上有し、アクリル酸系モノマーと共重合性を示すものの、

② エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのジまたはポリグリシジルエーテル等の様なアクリル酸系モノマー中の官能基、例えばカルボキシル基と重合中あるいは重合後の乾燥時に反応しうるような官能基を二個以上有する化合物。

これらの架橋剤の使用量も、一概に規定できないが、例えばアクリル酸系モノマーに対して5モル%以下を例示することが出来る。なお、モノマーおよび架橋剤化合物の例示において、「(メタ)アクリル」および「(メタ)アクリレート」とは、「アクリル」および「メタクリル」ならびに「メタクリレート」を総称して示すものである。これ等の架橋剤はモノマーに添加したり、重合後に添加したり、脱水後に添加することも出来る。

【0010】〈重合開始剤〉本発明においては、重合開始剤として過硫酸塩が使用される。この重合開始剤としては、アクリル酸系モノマーを含有する水溶液に溶解するものであればよく、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等を例示することが出来る。これらの重合開始剤の使用量は、アクリル酸系モノマーに対して0.001~0.03モル%、好ましくは0.002~0.02モル%である。0.001モル%未満の使用量では重合速度が遅く重合完結に長時間を要し、また自己架橋反応の度合いが低いため高い吸水能力を得ることが出来ない。0.03モル%超過では、過度の自己架橋が進行するため高い吸水能力を得ることが出来ないばかりか、吸水したゲル状態での経時安定性に劣

るという問題点を有する。過硫酸塩の使用量を低減すると何故経時安定性が向上するのかその学問的理由は必ずしも明らかではないが本発明者は、得られた高吸水性ポリマーに過硫酸塩を例えば0.05モル%添加し吸水させると40℃で3時間後には吸水ゲルが一部水溶化状態になることから、一要因として、得られた高吸水性ポリマー中に残存する未反応の過硫酸塩量の低減化にあると考えている。

【0011】本発明においては、連鎖移動剤を併用使用してもよい。このような連鎖移動剤としては、例えば、蟻酸およびその塩類、硫酸ヒドロキシルアンモニウム、ホルムアルデヒド、チオグリコール酸およびその塩類、メルカプトエタノール、チオグリセロール、イソプロパノール、次亜リン酸およびその塩類などが挙げられる。なお「塩」とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩等を示すものである。

【0012】〈逆相懸濁重合〉本発明においては、逆相懸濁重合法が使用される。逆相懸濁重合とは、アクリル酸系モノマーを含有する水溶液を、分散剤の存在下、有機溶媒中に分散させて重合させる方法である。逆相懸濁重合が高吸水性ポリマーの製造に好適である。

【0013】〈分散剤〉本発明においては分散剤としては、

- ① 非イオン系界面活性剤、例えばソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等、
 - ② 繊維誘導体、例えばセルロースエーテル、セルロースエステル等、
 - ③ 合成高分子、例えば α -オレフィンと無水マレイン酸の共重合体またはそれらの誘導体等、
- 等を挙げることが出来る。好ましくは、HLB2~7の非イオン系界面活性剤、更に好ましくはHLB2~7のソルビタン脂肪酸エステルが使用され、室温で固体であるもの、特にソルビタンモノステアレート、が好ましい。分散剤の使用量としては、一概に規定できないが、例えば、有機溶媒に対して0.1~10重量%、を例示出来る。分散剤量が10重量%以上では、経済的に不利である。

【0014】〈有機溶媒〉本発明において得は使用される有機溶媒としては、疎水性且つ不活性であればよく、例えば、

- ① 脂肪族炭化水素、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等、
- ② 脂環族炭化水素、例えばシクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン等、
- ③ 芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等、
- ④ ハロゲン系炭化水素、例えば四塩化炭素、トリクロロエタン、ジクロロエタン、塩化ベンゼン等を挙げることが出来る。これらの中でも、シクロヘキサン、が特に

好ましい。

有機溶媒の使用量は、重合反応系を油中水滴型のものにするため、および重合反応熱の除去の点からして、アクリル酸系モノマーを含有する水溶液に対し、0.5~5重量比、にするのが望ましい。

【0015】〈重合方法〉本発明の重合法に関する具体的な実施態様の一例を示せば、次の通りである。予めアクリル酸を中和してアルカリ金属塩水溶液となし、これに架橋剤等を添加溶解させ、アクリル酸系モノマーの水溶液を得る。これに重合開始剤を添加溶解し、窒素等の不活性ガスを導入し脱気を行う。別に、所定量の分散剤を有機溶媒中に添加し、必要ならば若干加温して懸濁させ、その後、窒素など不活性ガスを導入して脱気を行う。これに上記アクリル酸系モノマーを含有する水溶液を添加して、所定温度に加熱しモノマーを重合させる。

【0016】重合後のポリマーは、膨潤したビーズ状の粒子からなっていて、これは直接あるいは共沸脱水後、デカンテーションまたは蒸発操作等によって分散剤を含有する有機溶媒と容易に分離することが出来る。そして、その膨潤ポリマーを、例えば120℃以下の温度で乾燥すれば、粉末状のポリマーとすることが出来る。得られた高吸水性ポリマーの吸水性能を更に高めるために、後架橋反応を行わせることが、本発明の主旨を変えるものでないこと勿論である。この後架橋の方法としては、例えば、ジグリシジルエーテル化合物等を使用する方法（特公昭61-48521号公報、特公昭60-18690号公報）、特定のシランカップリング剤を使用する方法（特開昭61-211305号公報、特開昭61-252212号公報）、等が挙げられる。

【0017】

【実施例】以下の実験例は、本発明をより具体的に説明するためのものである。尚、高吸水性ポリマーの各性能は以下の方法に従い測定した。

【0018】〈吸水倍率〉高吸水性ポリマー約0.5gを精秤し、250メッシュのナイロン袋（10cm×10cmの大きさ）に入れ、500ccの0.9%生理食塩水に30分間浸漬する。その後、ナイロン袋を引き上げ、15分水切した後、重量を測定し、下記式に従って吸水倍率を算出した。

【0019】

【数1】

膨潤ゲル重量 (g)

$$\text{吸水倍率} = \frac{\text{膨潤ゲル重量 (g)}}{\text{仕込ポリマー重量 (g)}}$$

【0020】〈ゲル強度〉高吸水性ポリマー1gに予め40℃に保持した0.9%生理食塩水を40g吸水させ、同温度で一定時間保持後、レオメーター（不動産工業NMR-2002J型）により、セルがゲルに入り込む時点の力をゲル強度として測定した。

【0021】〈ゲル劣化率〉10分後のゲル強度に対する、24時間後のゲル強度の低下度をゲル劣化率とした。

【0022】比較例1

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付設した容量1リットルの五つ口セパラブル丸底フラスコにシクロヘキサン318gを取り、分散剤としてソルビタンモノステアレート(HLB4.7)

2.39gを添加して溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別に、コニカルビーカーにアクリル酸116.5g及びイオン交換水55.8gを取り、外部より氷冷しながら25%水酸化ナトリウム水溶液181.2gを徐々に添加しカルボキシル基を中和し、モノマー濃度40重量%、中和度70%のモノマー水溶液を得た。これに重合開始剤として過硫酸カリウム0.291g(0.067モル%対モノマー)を溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。ついで、このモノマー水溶液を前記セパラブルフラスコに加えて、200RPMで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を73℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完結させた。続いて、浴温を100℃に昇温し、4時間かけて共沸脱水した。攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離出来た。得られた湿潤ポリマーを100℃にて減圧乾燥し、さらさらとした高吸水性ポリマーを得た。

【0023】実験例1

比較例1において、過硫酸カリウムの使用量を0.0583g(0.0133モル%対モノマー)に変更した以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0024】実験例2

比較例1において、中和後のモノマーに架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.0035g(0.0014モル%対モノマー)添加溶解させ、過硫酸カリウムの使用量を0.0583g(0.0133モル%対モノマー)に変更した以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0025】実験例3

比較例1において、中和後のモノマーに架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.0035g(0.0014モル%対モノマー)添加溶解させ、過硫酸カリウムの使用量を0.0350g(0.0080モル%対モノマー)に変更した以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0026】実験例4

比較例1において、中和後のモノマーに架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.0058g(0.0023モル%対モノマー)添加溶解させ、過硫酸カリウムの使用量を0.0117g(0.0027

モル%対モノマー)に変更した以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0027】実験例5

比較例1において、中和後のモノマーに架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.0583g(0.0234モル%対モノマー)連鎖移動剤として次亜リン酸ナトリウム1水和物を0.0175g(0.0102モル%対モノマー)添加溶解させ、過硫酸カリウムの使用量を0.0350g(0.0080モル%対モノマー)に変更した以外は同様に、高吸水性ポリマーを得た。

【0028】実験例6

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付設した容量1リットルの五つ口セパラブル丸底フラスコにシクロヘキサン317gを取り、分散剤としてソルビタンモノステアレート1.59gを添加して溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別に、コニカルビーカーにアクリル酸121.9g及びイオン交換水27.5gを取り、外部より氷冷しながら25%水酸化ナトリウム水溶液203.1gを徐々に添加しカルボキシル基を中和し、架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.0061g(0.0023モル%対モノマー)添加溶解させ、モノマー濃度42.5重量%、中和度75%のモノマー水溶液を得た。これに、重合開始剤として過硫酸カリウム0.0366g(0.0080モル%対モノマー)を溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。ついで、このモノマー水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて、200RPMで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を73℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完結させた。続いて、浴温を100℃に昇温し、3時間半かけて共沸脱水した。攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離出来た。得られた湿潤ポリマーを100℃にて減圧乾燥し、さらさらとした高吸水性ポリマーを得た。

【0029】実験例7

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付設した容量1リットルの五つ口セパラブル丸底フラスコにシクロヘキサン334gを取り、分散剤としてソルビタンモノステアレート1.67gを添加して溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別に、コニカルビーカーにアクリル酸124g及びイオン交換水17.7gを取り、外部より氷冷しながら25%水酸化ナトリウム水溶液192.6gを徐々に添加しカルボキシル基を中和し、連鎖移動剤として次亜リン酸ナトリウム1水和物0.0186g(0.0102モル%対モノマー)を添加溶解させ、モノマー濃度45重量%、中和度70%のモノマー水溶液を得た。これに、

重合開始剤として過硫酸カリウム0.0868g(0.0187モル%対モノマー)を溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。ついで、このモノマー水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて、180RPMで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を73℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完結させた。続いて、浴温を100℃に昇温し、3時間かけて共沸脱水した。攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離出来た。得られた湿潤ポリマーを100℃にて減圧乾燥し、さらさらとした高吸水性ポリマーを得た。

【0030】実験例8

実験例7において、連鎖移動剤を使用せず、過硫酸カリウムの使用量を0.0372g(0.0080モル%対モノマー)に変更した以外は同様にして、高吸水性ポリマーを得た。

【0031】実験例9

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付設した容量1リットルの五つ口セパラブル丸底フラスコにシクロヘキサン320gを取り、分散剤としてソルビタンモノステアレート1.60gを添加して溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別に、コニカルビーカーにアクリル酸114.2g及びイオン交換水38.2gを取り、外部より氷冷しながら25%水酸化ナトリウム水溶液202.9gを徐々に添加しカルボキシル基を中和し、モノマー濃度40重量%、中和度80%のモノマー水溶液を得た。これに重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.0344g

(0.0095モル%対モノマー)を溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。ついで、このモノマー水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて、200RPMで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を73℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完結させた。続いて、浴温を100℃に昇温し、4時間かけて共沸脱水した。攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離出来た。得られた湿潤ポリマーを100℃にて減圧乾燥し、さらさらとした高吸水性ポリマーを得た。

【0032】実験例10

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付設した容量1リットルの五つ口セパラブル丸底フラスコにシクロヘキサン317gを取り、分散剤としてソルビタンモノステアレート1.42gと α -オレフィンと無水マレイン酸との共重合体0.95g(三菱化成製、ダイヤカルナー30)とを添加して溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別に、コニカルビーカーにアクリル酸119.2g及びイオン交換水74.6gを取り、外部より氷冷しながら2

5%水酸化ナトリウム水溶液158.7gを徐々に添加しカルボキシル基を中和し、架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート(第一工業製薬製、A-400)0.0119g(0.0014モル%対モノマー)を添加溶解させ、モノマー濃度40重量%、中和度60%のモノマー水溶液を得た。これに重合開始剤として過硫酸ナトリウム0.0394g(0.0100モル%対モノマー)を溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。ついで、このモノマー水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて、200RPMで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を73℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完結させた。続いて、浴温を100℃に昇温し、4時間かけて共沸脱水した。攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離出来た。得られた湿潤ポリマーを100℃にて減圧乾燥し、さらさらとした高吸水性ポリマーを得た。

【0033】比較例2 (特公昭54-30710号公報、実施例1)

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付設した容量500mlの五つ口セパラブル丸底フラスコにノルマルヘキサン228mlを取り、分散剤としてソルビタンモノステアレート1.8gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別に、コニカルフラスコ中でアクリル酸30gを外部より氷冷しつつイオン交換水39gに溶解した93%水酸化ナトリウム水溶液13.4gで中和し、モノマー濃度45重量%、中和度75%のモノマー水溶液を得た。ついで、重合開始剤として過硫酸カリウム0.1g(0.089モル%対モノマー)を溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。コニカルフラスコの内容物を前記五つ口フラスコに加えて、僅かに窒素ガスを導入しつつ水浴によりフラスコの内温を60~65℃に保持して6時間攪拌を続けた。続いて、溶媒を減圧下に留去し、残った湿潤ポリマーを80℃にて減圧乾燥し、高吸水性ポリマーを得た。

【0034】実験例11

比較例2において、過硫酸カリウムの使用量を0.01g(0.0089モル%対モノマー)に変更した以外は同様にして、高吸水性ポリマーを得た。

比較例3 (特公昭60-25045号公報、実施例1)

コニカルフラスコ中でアクリル酸39.1gを外部より氷冷しながら22.6重量%の水酸化ナトリウム水溶液76.5gで中和し、モノマー濃度42重量%、中和度80%のモノマー水溶液を得た。ついで、重合開始剤として過硫酸カリウム0.13g(0.089モル%対モノマー)を加えて溶解させた。攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付設した容量

500mlの五つロセパラブル丸底フラスコにシクロヘキサン213gと、分散剤としてソルビタンモノラウレート(HLB8.6)1.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。コンカルフラスコの内容物を前記五つロフラスコに滴下し懸濁させ、再び系内を窒素ガスで充分置換した後に、昇温を行い、浴温を55~60℃に保持して3時間重合反応を行った。得られた重合液を減圧下で蒸発乾固することにより、高吸水性ポリマーを得た。

【0035】実験例12

比較例3において、過硫酸カリウムの使用量を0.020g(0.0136モル%対モノマー)とした以外は同様にして、高吸水性ポリマーを得た。

【0036】比較例4 (特公平1-17482号公報、実施例1)

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付設した容量2リットルの五つロセパラブル丸底フラスコにシクロヘキサン900g、エチルセルローズ(ハーキュリーズ製、N-200)9.0gを仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出して75℃まで昇温した。別に、コンカルフラスコ中でアクリル酸150gを外部より氷冷しつつ、イオン交換水200gに溶解した98%の水酸化ナトリウム65.8gで中和し、モノマー濃度45重量%、中和度77%のモノマー水溶液を得た。ついで、重合開始剤として過硫酸カリウム0.5g(0.089モル%対モノマー)と、架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.15g(0.047モル%対モノマー)とを加えて溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。コンカルフラスコの内容物を前記五つロフラスコに1時間かけて滴下した。滴下終了後75℃に保持して1時間反応を続けた。続いて、溶媒を減圧下に留去し、残った湿潤ポリマーを90℃にて減圧乾燥し、高吸水性ポリマーを得た。

【0037】実験例13

比較例4において、N,N'-メチレンビスアクリルアミドの使用量を0.20g(0.062モル%対モノマー)に、過硫酸カリウムの使用量を0.06g(0.0107モル%対モノマー)に、それぞれ変更した以外は同様にして、高吸水性ポリマーを得た。

【0038】比較例5 (特開平2-255804号公報、実施例3)

攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管および滴下ロートを付設した容量2リットルの五つロセパラブル丸底フラスコにシクロヘキサン780gを取り、分散剤としてソルビタンモノステアレート(HLB4.7)

3.0gを添加して溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別に、アクリル酸21.6g及びアクリル酸ナトリウムの37重量%水溶液228.6

10 g、架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミドの使用量を0.0925g(0.05モル%対モノマー)、連鎖移動剤として次亜リン酸ナトリウム1水和物0.064g(0.05モル%対モノマー)、イオン交換水3gを用いてモノマー濃度42重量%、中和度75%のモノマー水溶液を得、これに重合開始剤として過硫酸カリウム0.15g(0.046モル%対モノマー)を溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。ついで、このモノマー水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて、230RPMで攪拌することにより分散させた。その後、浴温を65℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完了させた。重合終了後、共沸脱水して大部分の水分を取り除いた後、濾過し更に100℃にて減圧乾燥させ高吸水性ポリマーを得た。

【0039】実験例14

比較例5において、次亜リン酸ナトリウム1水和物の使用量を0.038g(0.03モル%対モノマー)に、過硫酸カリウムの使用量を0.02g(0.0062モル%対モノマー)に、それぞれ変更した以外は同様にして、高吸水性ポリマーを得た。表1は、上記の実験例および比較例によって得られた高吸水性ポリマーの吸水性能の評価結果を示すものである。本実験例で得られた高吸水性ポリマーは、比較例のものと比較し、吸水倍率とゲル強度のバランスに優れ、特に24時間後のゲル強度の低下率が極めて小さいことが判る。実施例と比較例のモノマー濃度、架橋剤等を表1にまとめて示す。得られた重合体の吸水率とゲル強度も表1に示す。

【0040】

【表1】

	モノマー 濃度 重量%	中和度 %	重合開始剤		架橋剤		連鎖移動剤		吸水 倍率 g/g	ゲル強度		
			種類	濃度 モル%	種類	濃度 モル%	種類	濃度 モル%		10分後 g/cm ²	24時間後 g/cm ²	劣化率 %
実施例1	40	70	KPS	0.0133					93	8.0	5.3	34
実施例2	40	70	KPS	0.0133	HBA	0.0014			86	8.2	6.1	26
実施例3	40	70	KPS	0.0080	HBA	0.0014			89	7.2	5.3	26
実施例4	40	70	KPS	0.0027	HBA	0.0023			64	17.1	15.1	12
実施例5	40	70	KPS	0.0080	HBA	0.0234	SHP	0.0102	60	21.5	19.4	10
実施例6	42.5	75	KPS	0.0080	HBA	0.0023			66	16.0	14.3	11
実施例7	45	70	KPS	0.0187			SHP	0.0102	71	14.2	10.2	28
実施例8	45	70	KPS	0.0080					63	26.9	24.2	10
実施例9	40	80	APS	0.0095					80	12.0	9.5	21
実施例10	40	60	SPS	0.0100	A-400	0.0014			72	13.8	11.9	14
実施例11	45	75	KPS	0.0089					71	11.5	9.8	15
実施例12	42	80	KPS	0.0136					67	12.1	10.1	17
実施例13	45	77	KPS	0.0107	HBA	0.0620			58	20.9	18.3	12
実施例14	42	75	KPS	0.0062	HBA	0.0500	SHP	0.0300	56	25.3	22.9	9
比較例1	40	70	KPS	0.0667					69	11.6	3.6	69
比較例2	45	75	KPS	0.0889					68	13.2	4.5	66
比較例3	42	80	KPS	0.0888					65	13.9	5.1	63
比較例4	45	77	KPS	0.0889	HBA	0.0468			58	16.3	9.6	41
比較例5	42	75	KPS	0.0463	HBA	0.0500	SHP	0.0500	57	15.1	8.9	41

【0041】 (註) KPS=過硫酸カリウム、APS=過硫酸アンモニウム、SPS=過硫酸ナトリウム、MB 40 A=N, N'-メチレンビスアクリルアミド、A-400=ポリエチレングリコールジアクリレート、SHP=次亜リン酸ナトリウム1水和物

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、吸水性能に優れ、且つ吸水したゲル状態での経時安定性に優れた高吸水性ポリマーを製造することが出来る。